

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149995

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl.

C08L 51/04

C08K 3/22

G02B 1/04

G02B 5/02

(21)Application number : 06-162138

(71)Applicant : DOW CHEM CO:THE

(22)Date of filing : 14.07.1994

(72)Inventor : EIFFLER JUERGEN  
JASPERSE WILLEM  
SNOOK CRAIG  
WEGMAN THOMAS

(30)Priority

Priority number : 93 9314604 Priority date : 14.07.1993 Priority country : GB

## (54) LIGHT DIFFUSER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a light diffuser composition excellent in color stability even when exposed to high temperature for a long time by using, as the constituents, specified inorganic particles and specified polymeric particles.

CONSTITUTION: This composition contains 0.1-30 pts.wt. inorganic particles (e.g. TiO<sub>2</sub> particles) having a mean particle diameter of 0.1-1  $\mu$ m and a refractive index of 1.9 to 3.2 and 1-150 pts.wt. polymeric particles having a core/shell morphology with a core of a rubbery vinyl polymer and one or more shells and containing at least 15% of a polymerized alkyl (meth)acrylate, based on the total weight of the polymeric particles, [e.g. polymeric particles having a core of a poly(butyl acrylate) and a shell of a poly(methyl methacrylate)].

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3450902

[Date of registration] 11.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 4 9 9 9 5

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 6 月 13 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 51/04	LXX			
C08K 3/22				
G02B 1/04		7724-2K		
5/02		B 9224-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 1 6 2 1 3 8

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 7 月 14 日

(31) 優先権主張番号 9 3 1 4 6 0 4 : 1

(32) 優先日 1993 年 7 月 14 日

(33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(71) 出願人 5 9 0 0 0 0 0 2 0  
ザ ダウ ケミカル カンパニー  
THE DOW CHEMICAL CO  
MPANY  
アメリカ合衆国、ミシガン 48640、  
ミッドランド、アボット ロード、ダウ  
センター 2030

(72) 発明者 ユルゲン・アイフラー  
ドイツ連邦共和国 2160 シュターデ、  
ヴァーグナーシュトラッセ 56

(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光拡散剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、光拡散剤組成物を提供する。

【構成】 本発明の光拡散剤組成物は、(a) 0.1 ~ 1 マイクロメートルの平均粒径と 1.9 ~ 3.2 の屈折率を有する、0.1 ~ 30 重量部の無機粒子；および (b) ゴム状ビニルポリマーのコアーと 1 つ以上のシェルを含んだコアー／シェルモルホロジーを有する、1 ~ 150 重量部のポリマー粒子、このとき前記ポリマー粒子は、ポリマー粒子の全重量を基準として少なくとも 15% のアルキルアクリレート重合体またはアルキルメタクリレート重合体含有している；を含む。本発明の光拡散剤組成物は、熱可塑性ポリマー；0.001 ~ 0.3% の無機粒子 (a)；および 0.01 ~ 1.5% のポリマー粒子 (b)；を含んだポリマー組成物を製造するのに有用である。本発明のポリマー組成物から、特に照明用途に有用な成形品を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 0.1~1 マイクロメートルの平均粒径および 1.9~3.2 の屈折率を有する 0.1~30 重量部の無機粒子；および (b) ゴム状ビニルポリマーのコアと 1 つ以上のシェルとを含んだコア／シェルモルホロジーを有し、ポリマー粒子の全重量を基準として少なくとも 15% のアルキルアクリレート重合体もしくはアルキルメタクリレート重合体含有している 1~150 重量部のポリマー粒子；を含む光拡散剤組成物。

【請求項 2】 前記ポリマー粒子 (b) が

i) ゴム状アルキルアクリレートポリマーのコア、このときアルキル基が 2~8 個の炭素原子を有し、必要に応じて、コアの重量を基準として 0~5% の架橋剤および 0~5% のグラフト結合剤と共重合される；および

i i) メタクリレート、アクリレート、ビニルアレーン、ビニルカルボキシレート、アクリル酸、および／またはメタクリル酸のポリマーを含有した 1 つ以上のシェル、このとき前記シェルはポリマー粒子の重量の 5~40% を構成している；を含む、請求項 1 記載の光拡散剤組成物。

【請求項 3】 前記ポリマー粒子 (b) 対前記無機粒子の重量比が 0.5:1~100:1 である、請求項 1 または 2 に記載の光拡散剤組成物。

【請求項 4】 前記無機粒子 (a) が二酸化チタン、シリカゲル、硫化亜鉛、酸化亜鉛、または  $MgTiO_3$  である、請求項 1~3 のいずれか一項に記載の光拡散剤組成物。

【請求項 5】 熱可塑性ポリマーに光拡散特性を付与するために、請求項 1~4 のいずれか一項に記載の光拡散剤組成物を使用すること。

【請求項 6】 熱可塑性ポリマー、ならびに前記熱可塑性ポリマーの重量を基準として、

0.001~0.3% の、請求項 1 または 4 に記載の無機粒子 (a)；および 0.01~1.5% の、請求項 1 または 2 に記載のポリマー粒子 (b)；を含んだポリマー組成物。

【請求項 7】 前記熱可塑性ポリマーがポリカーボネートである、請求項 6 記載のポリマー組成物。

【請求項 8】 グラニュール、ペレット、または成形品の形状を有している請求項 6 または 7 に記載のポリマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光拡散剤組成物、および熱可塑性ポリマーに光拡散特性を付与するために光拡散剤組成物を使用することに関する。本発明はさらに、新規の光拡散剤組成物を含有したポリマー組成物、およびそれから得られる配合組成物または成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 熱可塑性の透明ポリマー中に光拡散剤を組み込むことについてはよく知られている。光拡散剤は、一般には白色である。熱可塑性ポリマー中に光拡散剤を組み込むと、ポリマー組成物およびそれから得られる物品は光拡散特性を有する。通常、こうした複合物から生じる色は乳白色と呼ばれている。これら複合物は可視光線に対しては半透明である。すなわち、透過光を散乱させ、したがって光源は見えない。光拡散性ポリマー組成物は、種々の厚さのシートやフィルムに、あるいはより複雑な形状物（例えばランプカバーなど）に形成することができる。光拡散性ポリマー組成物は、照明器具（固定照明器具、街路照明器具、および緊急用照明器具など）を製造するための照明工業（lighting industry）において広く使用されている。したがって、光拡散性ポリマー組成物およびそれから得られる物品の 1 つの重要な特性は、高い耐熱老化性、特に長時間にわたって高温にさらされたときの高い色彩安定性である。

【0003】 ポリマー組成物に光拡散性を付与するために、ポリマー組成物中にある特定の無機添加剤を組み込むことが知られている。

【0004】 英国特許明細書第 1,595,426 号は、半透明の有機ポリマーと白色顔料を含有していて、反射光と透過光において白色に見えるプラスチックを開示している。ポリマーの屈折率  $n_p$  は 1.4~1.65 の範囲であり、顔料の屈折率  $n$  は 1.7~2.9 の範囲である。白色顔料の代表的なものとしては、例えば、リン酸チタン、リン酸水素鉛、酸化亜鉛、硫化亜鉛、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、および二酸化チタン等がある。

【0005】 ドイツ特許第 2251708 号は、二酸化チタン、硫化亜鉛、または酸化亜鉛等の白色顔料が、有機ポリマーから造られた物品に乳白色を付与するということが公知であることを説明している。該ドイツ特許によれば、このような顔料入り物品は光透過率がかなり低いので、ランプカバーとしては有用ではないと説明している。こうした顔料をごく少量しか使用しない場合は、顔料が光を散乱させることはない。ドイツ特許第 2251708 号は、平均サイズ 2~12 マイクロメートル（好ましくは 4~9 マイクロメートル）の等大粒子を有する硫酸バリウムが、熱可塑性ポリマー組成物に優れた光拡散特性を付与する、と説明している。残念なことに、このような大きな粒径の無機添加剤を熱可塑性ポリマー組成物中に組み込むと、こうした組成物から造られる成形品の表面が一様でなくなる。大きな粒径の硫酸バリウムによって引き起こされるピットやホールが、成形品の表面にみとめられることがある。さらに、これらの無機添加剤を熱可塑性ポリマー中に均一に分散させるのが困難である。

【0006】ドイツ公開公報 DE-A-2, 019, 325 号は、顔料（例えば、二酸化チタン等の無機酸化物、硫化亜鉛等の硫化物、または硫酸バリウム等の塩）の添加は湿気存在下においてポリカーボネートのある特定の分解を引き起こす、ということを開示している。ドイツ公開公報 DE-A-2, 019, 325 号は、エポキシ基含有ビニルコポリマーをポリカーボネート中に組み込むことによって、顔料入りポリカーボネートを安定化させることを開示している。好ましいビニルコポリマーは、グリシジルメタクリレート、メチルメタクリレート、およびスチレンのコポリマーである。これとは別に、ドイツ公開公報 DE-A-2, 105, 487 号は、エポキシ基を含まないビニルポリマーをポリカーボネート中に組み込むことによって、顔料入りポリカーボネートを安定化させることを説明している。好ましいビニルポリマーは、アクリロニトリルのホモポリマーまたはコポリマー、メタクリロニトリルのホモポリマーまたはコポリマー、アクリル酸またはメタクリル酸の誘導体（例えば、アクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、またはブチルエステル）、あるいはアルケニル芳香族化合物（例えば、スチレンや  $\alpha$ -メチルスチレン）のポリマーである。DE-A-2, 019, 325 および DE-A-2, 105, 487 に開示の安定化された顔料入りポリカーボネートは、ポリカーボネートの重量を基準として 0.5~1.5% の顔料（例えば二酸化チタン）、および顔料の使用重量を基準として 5~100%（好ましくは 10~30%）の安定化用ビニルポリマーを含有する。残念なことに、二酸化チタンをこのような高いレベルで使用すると、ポリマーの分解が促進されることがある。

【0007】残念なことに、通常は無機光拡散剤は熱や酸素の影響を受けやすく（例えば硫酸バリウム）、また紫外線の影響を受けやすいことが知られている。したがって、種々の光拡散性ポリマー粒子が、ポリカーボネートや他の熱可塑性ポリマーに光散乱特性を付与すると説明されている。

【0008】「CAセレクト：プラスチック・マニファクチャー&プロセッシング、1992年第23号、16ページ、アブストラクト117:193113e, JP04, 161, 448に要約」によれば、90~99.95%の芳香族ポリカーボネート、および0.1~10%の球状粒子〔平均直径が5~100マイクロメートルであり、10~90%のシクロヘキシルマレイミドを含有した架橋シクロヘキシルマレイミドースチレンコポリマー I）で被覆された粉末状二酸化チタンからなる〕を含んだ光拡散性ポリカーボネート組成物が知られている。99.9%の Iupilon・S3000（商標）と0.1%のテクポリマー（Techpolymer）MR636〔コポリマー I）で被覆された粉末状二酸化チタン〕とのブレンド物を 280℃で射出成形

して、70%の光透過率と40%の拡散光透過率を有する試験片が得られる。残念なことに、架橋シクロヘキシルマレイミドースチレンコポリマーはかなり高価である。

【0009】公開ヨーロッパ特許出願第0,269,324号は、熱可塑性ポリマーマトリックス中に組み込んで光拡散性ポリマー組成物を形成させるのに適した有機光拡散剤を開示している。この光拡散剤は、2~15マイクロメートルの平均直径を有するコア/シェルモルホロジーの粒子を含む。粒子は、ゴム状アルキルアクリレートポリマーのコアを有する。粒子は1つ以上のポリマーシェルを有し、その最も外側はマトリックスポリマーに対して相容性がある。シェルは、粒子の重量の5~40%を構成する。上記ヨーロッパ特許出願の実施例によれば、光拡散剤は、ポリマー組成物の全重量を基準として2~10%の量にて使用される。残念なことに、このような高いパーセントの光拡散剤を含有したポリマー組成物は、長時間にわたって高温にさらされたときの色彩安定性がそれほど高くない。したがって、照明用途（例えばランプカバー）としての利用が制限される。

【0010】本発明の1つの目的は、長時間にわたって高温にさらされたときの色彩安定性が改良された光拡散剤を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の1つの態様は、

(a) 0.1~1マイクロメートルの平均粒径および1.9~3.2の屈折率を有する0.1~30重量部の無機粒子；および (b) ゴム状ビニルポリマーのコアと1つ以上のシェルとを含んだコア/シェルモルホロジーを有する1~150重量部のポリマー粒子、このとき前記ポリマー粒子は、ポリマー粒子の全重量を基準として少なくとも15%のアルキルアクリレート重合物もしくはアルキルメタクリレート重合物を含有している；を含む光拡散剤組成物である。

【0012】本明細書で使用している“平均粒径”とは、数平均の粒径を表している。

【0013】本発明の他の態様は、熱可塑性ポリマーに光拡散特性を付与するために上記の光拡散剤組成物を使用することである。

【0014】本発明のさらに他の態様は、熱可塑性ポリマー、ならびに前記熱可塑性ポリマーの重量を基準として0.001~0.3%の上記無機粒子 (a) と0.01~1.5%の上記ポリマー粒子 (b) を含んだポリマー組成物である。本発明のポリマー組成物は種々の形態をとることができ、例えば、熱可塑性ポリマー、無機粒子 (a)、およびポリマー粒子 (b) を含んだ単なる混合物の形態でも、あるいはペレット、グラニュール、もしくは成形品の形態でもよい。

【0015】驚くべきことに、無機粒子 (a) とポリマー粒子 (b) との指示された量の組み合わせ物を含んだ

ポリマー組成物から得られる物品が、ポリマー粒子 (b) のみを含んだ類似のポリマー組成物 (comparable polymer composition) から得られる物品より耐熱老化性が高い、ということが見いだされた。ここで言う“類似の (comparable)” とは、それから得られる2つのポリマー組成物または物品が、同等の光学特性、特にトータルとして同等の光透過性と光拡散性を有する、ということの意味している。改良された耐熱老化性は、改良された色彩安定性 (すなわち、長時間にわたって高温にさらされたときに黄色化しにくい) として視認することができる。さらに、ポリマー粒子 (b) のある与えられた濃度において、色彩安定性は、特許請求されている範囲内で無機粒子 (a) の濃度を増大させるとともに増大する、ということも見いだされた。この発見は、コア／シェルモルホロジーをもたない他の光拡散性ポリマー粒子を使用してなされた実験の場合と逆である。無機粒子 (a) と前記他の光拡散性ポリマー粒子との組み合わせ物を含んだポリマー組成物は、前記他の光拡散性ポリマー粒子のみを含んだポリマー組成物より耐熱老化性が低いことが判明している。

【0016】乳白色のポリマー組成物の製造に際しては、該組成物の全光透過率が25～50%の範囲となるのが望ましい。前記のポリマー粒子 (b) を光拡散剤として単独で使用する場合、このような低い光透過率を達成するために、ポリマー組成物は通常、熱可塑性ポリマーの重量を基準として4～10%のポリマー粒子 (b) を含有する。ポリマー粒子 (b) の量がこのように多いと、長時間にわたって高温にさらされたときにポリマー組成物の色彩安定性が低下する。さらに、ポリマー組成物中におけるポリマー粒子 (b) の濃度が増大すると、ポリマー組成物の粘度が増大する。これらの問題点は、無機粒子 (a) をポリマー粒子 (b) と組み合わせる使用することによって、および乳白色ポリマー組成物中におけるポリマー粒子 (b) の濃度を下げることによって解消することができる。驚くべきことに、本発明のポリマー組成物の改良された色彩安定性は、ポリマー粒子 (b) の濃度を減少させたことによるものだけではない。たとえポリマー粒子 (b) の濃度を一定に保ったとしても (例えば1重量%に)、無機粒子 (a) を特許請求の重量範囲内の量に加えると、一般にはポリマー組成物の色彩安定性が増大する。

【0017】本発明のさらに他の態様は、

(A) 熱可塑性ポリマーの重量を基準として、(a) 0.001～0.3%の前記無機粒子；および (b) 0.01～1.5%の前記ポリマー粒子；を熱可塑性ポリマーとともにミキシングする工程；

(B) 必要に応じて、前記混合物をグラニュールまたはペレットに形成する工程；ならびに

(C) 必要に応じて、前記のグラニュールまたはペレ

ットから成形品を製造する工程；を含む、ポリマー組成物の製造法である。

【0018】本発明の光拡散剤組成物は、(a) 0.1～1マイクロメートルの平均粒径と1.9～3.2の屈折率を有する、0.1～30重量部 (好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部) の無機粒子；および (b) ゴム状ビニルポリマーのコアと1つ以上のシェルを含んだコア／シェルモルホロジーを有する、1～150重量部 (好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部) のポリマー粒子、このとき前記ポリマー粒子は、ポリマー粒子の全重量を基準として少なくとも15%のアルキルアクリレート重合物またはアクリレートメタクリレート重合物を含有する；を含む。

【0019】無機粒子 (a) とポリマー粒子 (b) との重量比は、好ましくは0.5:1～100:1、さらに好ましくは>1:1～50:1、最も好ましくは2:1～25:1である。

【0020】無機粒子 (a) は、0.1～1マイクロメートル (好ましくは0.2～0.8マイクロメートル、最も好ましくは0.2～0.4マイクロメートル) の平均粒径を有する。このような無機粒子とこれらを製造する方法は、当業界においてよく知られている。“平均粒径”とは、数平均による粒径を意味している。無機粒子は1.9～3.2 (好ましくは2.0～2.9、最も好ましくは2.0～2.7) の屈折率を有する。好ましい無機粒子 (a) は二酸化チタン、シリカゲル、硫化亜鉛、酸化亜鉛、またはMgTiO<sub>3</sub>等の粒子である。但し、これら粒子の粒径分布が規定された範囲内でなければならない。最も好ましい無機粒子は二酸化チタン粒子である。無機粒子は種々の変形体にて使用することができる。例えば、二酸化チタンのアナターゼ形、板チタン石形、またはルチル形が有用である。二酸化チタンは、シロキサン層で被覆することができる。被覆された二酸化チタンおよびその製造法はよく知られている。

【0021】ポリマー粒子 (b) は、ゴム状ビニルポリマーのコアを有する。ゴム状ビニルポリマーは、少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するモノマー (水性媒体中において乳化重合の条件下にて付加重合を行うのに、当技術者によく知られている) のホモポリマーまたはコポリマーであってもよい。このようなモノマーは、米国特許第4,226,752号の第3欄40～62行に記載されている (該特許の開示内容を参照のこと)。ゴム状ビニルポリマーは、ゴム状ビニルポリマーの全重量を基準として、好ましくは少なくとも15%の、さらに好ましくは少なくとも25%の、そして最も好ましくは少なくとも40%のアクリレート重合物、メタクリレート重合物、モノビニルアレン重合物、または必要に応じて置換ブタジエン重合物、および好ましくは0～85%の、さらに好ましくは0～75%の、そし

て最も好ましくは 0 ~ 60 % の 1 種以上のビニルモノマー共重合物を含有する。

【0022】好ましいアクリレートおよびメタクリレートは、好ましくは 1 ~ 18 個の、さらに好ましくは 1 ~ 8 個の、そして最も好ましくは 2 ~ 8 個の炭素原子を含有したアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、またはオクチル基）を有するアルキルアクリレートまたはアクリレートメタクリレートである。アルキル基は直鎖状であっても、枝分かれ鎖状であってもよい。好ましいアルキルアクリレートは、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、または 2-エチルヘキシルアクリレートである。最も好ましいアルキルアクリレートはブチルアクリレートである。

【0023】他の有用なアクリレートは、例えば、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、エチルチオエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、またはベンジルメタクリレートである。

【0024】好ましいモノビニルアレーンは、スチレンまたは  $\alpha$ -メチルスチレンであり、必要に応じて芳香環がアルキル基（例えばメチル、エチル、または *t*-ブチル）で置換されていても、あるいはハロゲンで置換されていてもよい（例えばクロロスチレン）。

【0025】置換される場合、ブタジエンは好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する 1 つ以上のアルキル基で、あるいは 1 つ以上のハロゲンで、そして最も好ましくは 1 つ以上のメチル基および／または 1 つ以上の塩素で置換される。好ましいブタジエンは、1, 3-ブタジエン、イソブレン、クロロブタジエン、または 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンである。

【0026】ゴム状ビニルポリマーは、1 種以上の（共）重合されたアクリレート、メタクリレート、モノビニルアレーン、および／または必要に応じて置換されたブタジエンを含んでもよい。これらのモノマーは、1 種以上の他の共重合可能なビニルモノマーと共重合させることができる。他の共重合可能なビニルモノマーとしては、例えばジアセトンアクリルアミド、ビニルナフタレン、4-ビニルベンジルアルコール、ビニルベンゾエート、ビニルプロピオネート、ビニルカプロエート、塩化ビニル、ビニルオレエート、ジメチルマレエート、無水マレイン酸、ジメチルフマレート、ビニルスルホン酸、ビニルスルホンアミド、メチルビニルスルホネート、*N*-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ジビニル

ベンゼン、ビニルアセテート、ビニルバーサテート（vinyl versate）、アクリル酸、メタクリル酸、*N*-メチルメタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、および *N*-（イソブトキシメチル）アクリルアミドなどがある。

【0027】上記モノマーの 1 種以上を、コアーの全重量を基準として、0 ~ 10 %（好ましくは 0 ~ 5 %）の共重合可能な多官能架橋剤と、および／または 0 ~ 10 %（好ましくは 0 ~ 5 %）の共重合可能な多官能グラフト結合剤（graft linker）と必要に応じて反応させる。架橋用モノマーを使用する場合は、コアーモノマーの全重量を基準として 0.05 ~ 5 % の、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 % のレベルで使用するのが好ましい。架橋用モノマーは当業界においてよく知られており、一般には、エチレン性不飽和基がほぼ同等の反応性を示すようなポリエチレン性不飽和を有している。こうした架橋用モノマーの例としては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、1, 3-トリオールアクリレート、1, 3-トリオールメタクリレート、1, 4-トリオールアクリレート、1, 4-トリオールメタクリレート、グリコールジアクリレート、グリコールジメタクリレート、グリコールトリアクリレート、およびグリコールトリメタクリレート（例えば、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、そして最も好ましい 1, 3-ブチレングリコールジアクリレートと 1, 4-ブチレングリコールジアクリレート）等がある。

【0028】グラフト結合用モノマーを使用する場合は、コアーモノマーの全重量を基準として好ましくは 0.1 ~ 5 % の、さらに好ましくは 0.5 ~ 2.5 % のレベルにて使用する。グラフト結合用モノマーは当業界においてよく知られており、一般には、その重合のあとにかなりの残留不飽和をコアー中にそのまま残すだけの、十分に低い反応性の不飽和基をもったポリエチレン性不飽和モノマーである。好ましいグラフト結合剤は、 $\alpha$ -エチレン性不飽和カルボン酸、 $\alpha$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、または  $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸の、共重合可能なアリル、メタリル、またはクロチルエステルである。こうしたグラフト結合剤の例としては、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、およびアリルアクリルオキシプロピオネートなどがあり、最も好ましいのはアリルメタクリレートである。

【0029】ポリマー粒子（b）は、ゴム状アルキルアクリレートポリマーのコアーを含むのが最も好ましい。このとき前記アルキルアクリレートポリマーは、アルキル基が 2 ~ 8 個の炭素原子を有しており、必要に応じて

て、コアの全重量を基準として0～5%の架橋剤および0～5%のグラフト結合剤と共重合されている。ゴム状アルキルアクリレートは、最大50%までの1種以上の共重合可能なビニルモノマー（例えば前記したもの）と共重合するのが好ましい。適切な架橋用モノマーおよびグラフト結合用モノマーは当業界によく知られており、公開ヨーロッパ特許出願0269324号に開示されているものが好ましい。

【0030】ポリマー粒子(b)のコアは、ポリマー粒子を膨潤させるために、重合プロセスにおいて使用された残留オリゴマー材料を含有してもよいが、このようなオリゴマー材料は、その拡散を妨げるだけの、あるいはプロセッシングもしくは使用時に抽出されるのを妨げるだけの十分に高い分子量を有する。

【0031】ポリマー粒子(b)は1種以上のシェルを含む。前記1種以上のシェルは、ビニルホモポリマーまたはビニルコポリマーで造られているのが好ましい。シェルを製造するのに適したモノマーは、米国特許第4,226,752号の第4欄20～46行に記載されている（該特許の開示内容を参照のこと）。1つ以上のシェルは、メタクリレート、アクリレート、ビニルアレン、ビニルカルボキシレート、アクリル酸、および／またはメタクリル酸のポリマーであるのが好ましい。

【0032】好ましいアクリレートおよびメタクリレートは、好ましくは1～18個の、さらに好ましくは1～8個の、そして最も好ましくは2～8個の炭素原子をアルキル基中に有するアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートであり、アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ヘキシル基、ヘプチル基、またはオクチル基等がある。アルキル基は、枝分かれ鎖状であっても直鎖状であってもよい。好ましいアルキルアクリレートはエチルアクリレートである。他の有用なアクリレートおよびメタクリレートは、コアに関して上記したものであり、好ましいのは3-ヒドロキシプロピルメタクリレートである。最も好ましいアルキルメタクリレートはメチルメタクリレートである。

【0033】好ましいビニルアレンはスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンであり、必要に応じて、芳香環がアルキル基（例えばメチル、エチル、またはtert-ブチル）で、またはハロゲンで置換されていてもよい（例えばクロロスチレン）。

【0034】好ましいビニルカルボキシレートはビニルアセテートである。

【0035】シェルは、好ましくは少なくとも15%の、さらに好ましくは少なくとも25%の、そして最も好ましくは少なくとも40%のメタクリレート重合物、アクリレート重合物、またはモノビニルアレン重合物、および好ましくは0～85%の、さらに好ましくは

0～75%の、そして最も好ましくは0～60%の1種以上のビニルモノマーを含む。ビニルモノマーの例としては、他のアルキルメタクリレート、アリールメタクリレート、アルキルアクリレート、アリールアクリレート、アルキルアクリルアミド、アリールアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイミド、および／または1つ以上の置換基（例えば、ハロゲン、アルコキシ、アルキルチオ、シアノアルキル、またはアミノ）で置換されたアルキルアクリレート、アリールアクリレート、アルキルメタクリレート、そしてアリールメタクリレートなどがある。2種以上のモノマーを共重合させることができる。

【0036】シェルポリマーは、コアポリマーに関して前記したタイプの架橋剤および／またはグラフト結合剤を含んでもよい。

【0037】シェルポリマーは、全粒子重量の5～40%を構成するのが好ましく、15～35%を構成するのがさらに好ましい。

【0038】ポリマー粒子(b)は、ポリマーの全重量を基準として、少なくとも15%の、好ましくは20～80%の、さらに好ましくは25～60%の、そして最も好ましくは30～50%のアルキルアクリレート重合物またはアルキルメタクリレート重合物を含む。好ましいアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートは上記したとおりである。アルキルアクリレート成分またはアルキルメタクリレート成分は、ポリマー粒子

(b)のコア中に含まれていても、および／またはシェル中に含まれていてもよい。コアおよび／またはシェルに対してはアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートのホモポリマーが有用であるが、アルキル(メタ)アクリレートと、1種以上の他のタイプのアルキル(メタ)アクリレートおよび／または1種以上の他のビニルポリマー（前記したものが好ましい）とを共重合させるのが好ましい。ポリマー粒子(b)が、ポリ(ブチルアクリレート)のコア、およびポリ(メチルメタクリレート)の1つ以上のシェルを含むのが最も好ましい。

【0039】ポリマー粒子(b)は、熱可塑性ポリマーに光拡散特性を付与するのに有用である。ポリマー粒子(b)のコアとシェルの屈折率nは、好ましくは熱可塑性ポリマーの屈折率の+/-0.25ユニット内、さらに好ましくは+/-0.18ユニット内、そして最も好ましくは+/-0.12ユニット内である。コアとシェルの屈折率nは、熱可塑性ポリマーの屈折率に対して、好ましくは+/-0.003ユニット以上、さらに好ましくは+/-0.01ユニット以上、そして最も好ましくは+/-0.05ユニット以上である。屈折率は、ASTM・D542-50および／またはDIN53400にしたがって測定する。

【0040】ポリマー粒子(b)は、通常は少なくとも

0.5マイクロメートルの、好ましくは少なくとも2マイクロメートルの、さらに好ましくは2~50マイクロメートルの、そして最も好ましくは2~15マイクロメートルの平均粒径を有する。ここでいう“平均粒径”とは、数平均による平均粒径を意味している。ポリマー粒子(b)の少なくとも90%が2マイクロメートル以下の直径を有するのが好ましく、少なくとも95%が2マイクロメートル以下の直径を有するのが最も好ましい。ポリマー粒子(b)は、さらさらした粉末であるのが好ましい。

【0041】ポリマー粒子(b)は、公知の方法で製造することができる。一般には、コアーポリマーの少なくとも1種のモノマー成分を乳化重合にて処理して、エマルジョンポリマー粒子を形成させる。このエマルジョンポリマー粒子を、コアーポリマーの同じモノマー成分または1種以上の他のモノマー成分とともに膨潤させ、モノマーをエマルジョンポリマー粒子内で重合させる。粒子が所望のコアーサイズに成長するまで、膨潤工程と重合工程を繰り返す。コアーポリマー粒子を別の水性モノマーエマルジョン中に懸濁させ、この別のエマルジョン

中において、ポリマー粒子上にモノマーを重合させてポリマーシェルを形成させる。コアーポリマーに対して1つ以上のシェルを重合・形成させることができる。コアー／シェルポリマー粒子の製造については、公開ヨーロッパ特許出願0,269,324および米国特許第3,793,402号と第3,808,180号に開示されている。

【0042】本発明の光拡散剤組成物は、無機粒子(a)とポリマー粒子(b)を前記の重量比にてブレンドすることによって製造することができる。ブレンド操作は、有機希釈剤中で行うことができる。成分(a)と(b)は乾燥状態にてブレンドするのが好ましい。これとは別に、ポリマー粒子(b)の製造前または製造時に無機粒子(a)を加えることもできる。

【0043】ブレンド温度は重要なポイントではない。室温が最も適当であるが、それより低い温度または高い温度も有用である。

【0044】本発明の光拡散剤組成物は他の無機顔料(例えば硫酸バリウム)を含んでもよいが、このような他の無機顔料を配合するのはあまり好ましいことではない。本発明の光拡散剤組成物は、他の有機光拡散剤[例えば、架橋したポリ(メチルメタクリレート)、ポリオレフィン、MBSゴム、あるいは後記の他の光拡散剤]を含んでもよい。しかしながら、本発明の光拡散剤組成物は、相当量の他の顔料や光拡散剤が含まれていなくても極めて有用である。

【0045】本発明の光拡散剤組成物は、熱可塑性ポリマーに光拡散特性を付与するのに極めて有用である。

【0046】したがって本発明の他の態様は、熱可塑性ポリマー、前記熱可塑性ポリマーの重量を基準として

0.001~0.3%(好ましくは0.01~0.25%、最も好ましくは0.02~0.2%)の上記無機粒子(a)、および前記熱可塑性ポリマーの重量を基準として0.01~1.5%(好ましくは0.1~1.2%、最も好ましくは0.2~1.0%)の上記ポリマー粒子(b)を含有したポリマー組成物である。

【0047】熱可塑性ポリマーは一般には透明であり、無色であっても有色であってもよい。好ましい熱可塑性ポリマーは、ポリアクリレート、スチレン／アクリロニトリル透明コポリマー、ポリカーボネート、またはこのようなポリマー類のブレンド物である。本発明の光拡散剤組成物は、ポリカーボネート類に対して特に有用である。

【0048】以下のパラグラフにおいては、主として、ポリカーボネートを熱可塑性ポリマーとして含んだポリマー組成物が説明されているが、本発明がこれに限定されることはない。

【0049】適切なポリカーボネートが、米国特許第4,722,955号の第2欄6~42行に記載されている(該特許を参照のこと)。ポリカーボネートは一般に、ジフェノール類(例えば、ビスフェノールAおよび／またはビスヒドロキシフェニルフルオレン)とホスゲン、あるいは炭酸、ジヒドロキシジアルキルアルカン(アリール基が、ヒドロキシル基に関してオルト位および／またはメタ位に1つ以上のメチル基もしくはハロゲン基を有するものも適切である)、および不飽和ジヒドロキシジアルキルアルカンのジエステルとを反応させることによって得られるポリ縮合物である。ポリカーボネートを得るための出発原料として有用な適切なジフェノール類の例が、米国特許第4,627,949号の第2欄68行~第3欄1~22行に記載されている。ポリカーボネートは、ビスフェノールAとホスゲンから製造するのが最も好ましい。

【0050】ポリカーボネートとその製造法は、当業界においてよく知られている。例えば、ポリカーボネートは、公知の界面二相法、均質有機溶液法、および／または熔融法によって製造することができる。米国特許第4,092,288号は、第4欄4~68行および実施例1において、芳香族ポリカーボネートとそれらの製造法を開示している。これとは別に、ポリカーボネートは、ジフェニルカーボネートまたはジメチルカーボネートからエステル交換反応によって製造することもできる。

【0051】枝分かれたポリカーボネートも適切である。ポリカーボネートを枝分かれさせる場合、ポリカーボネートは、ポリカーボネートの重量を基準として0.01~3モル%の、さらに好ましくは0.05~2モル%の枝分かれ剤を含有するのが好ましい。枝分かれポリカーボネート、それらの製造法、および適切な枝分かれ剤については、例えば、米国特許第3,544,514



号、公開ヨーロッパ特許出願 E P-A-0, 411, 433、および E P-A-0, 411, 433 に引用の文献中に説明されている。好ましい枝分かれ剤は、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンである。

【0052】ポリカーボネートは、好ましくは 10, 000~200, 000 の、さらに好ましくは 15, 000~100, 000 の、そして最も好ましくは 17, 000~45, 000 の数平均分子量を有する。

【0053】ポリカーボネートの末端基は同一であっても異なってもよい。最も好ましい末端基は、p-tert-ブチルフェニル、p-オクチルフェニル、またはフェニルである。ポリカーボネートの架橋に導くことのできる末端基(例えばアリールシクロブテン末端カーボネートポリマー)が特に有用である。本発明がこれらの例に限定されることはない。

【0054】本発明のポリマー組成物は、光散乱性のポリマー粒子(b)の他に、必要に応じて有機光拡散剤を含有する。有機光拡散剤が存在する場合、その量は、熱可塑性ポリマーの重量を基準として好ましくは 0.01~10%、さらに好ましくは 0.02~5%、そして最も好ましくは 0.5~3% である。公知の有用な光拡散剤で代表的なものは、1~90 重量%のシクロヘキシルマレイミドと 99~10 重量%のスチレンを使用して造られた、4~100 マイクロメートルの平均直径を有する球状の架橋ポリマーである。他の有用な公知の光拡散剤は、0.5~100 マイクロメートル(好ましくは 1~20 マイクロメートル)の平均直径を有するポリ(メチルメタクリレート)樹脂である。最も好ましい追加の光拡散剤は、少なくとも 15 重量%の、好ましくは 20~80 重量%の、さらに好ましくは 25~60 重量%

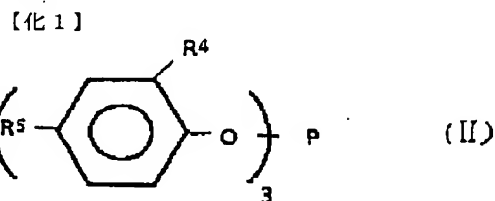
の、必要に応じてアルキル化されたアクリレートの重合物を含有した架橋ホモポリマーまたは架橋コポリマーである。必要に応じてアルキル化されたアクリレートを共重合させる場合、共重合に際しては、ビニルアレーン(例えばスチレン、またはメチルスチレンやエチルスチレン等のアルキルスチレン)；オレフィン(例えばブタジエン)；アクリロニトリル；またはマレイミド；等のモノマーの 1 種以上が好ましい。2 種以上の必要に応じてアルキル化されたアクリレートを共重合させることもできる。アクリレートがアルキル化される場合、アクリレートは、好ましくは C<sub>1-10</sub> アルキル基を、さらに好ましくは C<sub>1-10</sub> アルキル基を有する。好ましいアルキルアクリレートは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、およびブチルアクリレートである。これら任意の有機光拡散剤は、コア/シェルモルホロジーをもっていない。このような有機光拡散剤およびそれらの製造法は公知である。

【0055】本発明のポリマー組成物は、任意の添加剤(例えば、任意の蛍光増白剤もしくは蛍光染料、顔料もしくは着色剤、粘着性付与剤、離型剤、耐衝撃性改良

剤、および充填剤など)を含んでもよい。但しこのとき、これら任意の添加剤は、ポリマー組成物の光学特性に悪影響を及ぼしてはならない。このような任意の学添加剤は、当業界に広く知られている。こうした任意の添加剤が存在する場合、ポリマー組成物は、任意の蛍光増白剤、蛍光染料、および/または耐衝撃性改良剤を 0.01~3 重量%の量にて含むのが好ましい。顔料または着色剤が存在する場合、その量は 0.0001~5 重量%であるのが好ましい。好ましい離型剤は公知の長鎖脂肪酸エステルであり、その好ましい使用量は 0.01~2 重量%である。好ましい充填剤はガラス繊維であり、その好ましい使用量は 1~20 重量%である。パーセント値はいずれも、熱可塑性ポリマーの重量を基準としている。

【0056】本発明のポリマー組成物はさらに、安定剤(例えば、酸化防止剤、および/または紫外線安定剤(例えば、イオウ含有分子、ホスファイト、ヒンダードフェノール、ハイポホスファイト、ホスホナイト)、および/またはジホスホナイト(例えば、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール)ビスフェニレンジホスホナイト))を含有してもよく、これらは、ポリカーボネートの製造時に加えても、および/またはポリマー粒子(b)の製造時に加えてもよい。ポリカーボネート組成物中に、ポリカーボネートの重量を基準として 0.01~5% (好ましくは 0.05~2%) の量にて 1 種以上の安定剤を含むのが好ましい。

【0057】好ましい安定剤は例えば有機ホスファイトであり、好ましくは式(I I)



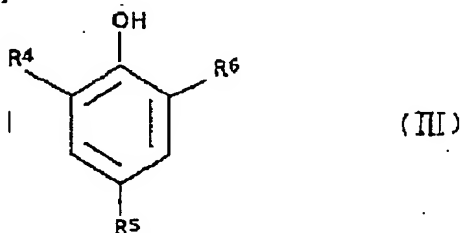
(式中、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は互いに独立にC<sub>1-10</sub>アルキル基、C<sub>1-10</sub>ヒドロキシアルキル基、またはC<sub>1-10</sub>アルコキシ基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、メトキシ基、エトキシ基、またはプロポキシ基である)で示されるホスファイトである。好ましいホスファイトはトリ(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(イルガホス 168, 商標)である。

【0058】他の好ましい安定剤はヒンダードフェノールである。ヒンダードフェノールとその酸化防止剤としての使用法については、ウルマンによる「エンサイクロペディア・オブ・インダストリアルケミストリー、第3巻、"酸化防止剤"、95~98 ページ、第5版、19

85)、「VCH Verlagsgesellschaft mbH」、および「エンサイクロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・エンジニアリング、第2巻、「酸化防止剤」、75~91ページ、1985, John Wiley & Sons, Inc」に説明されている。ヒンダードフェノールの製造法も、当業界においてよく知られている。

【0059】好ましいヒンダードフェノールは式(III)

【化2】

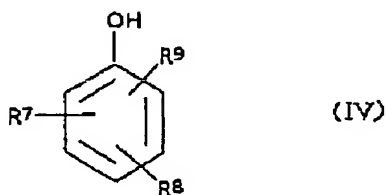


(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ は互いに独立に $C_{1-4}$ アルキル基、 $C_{1-4}$ ヒドロキシアルキル基、または $C_{1-4}$ アルコキシ基であり、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、メトキシ基、エトキシ基、またはプロポキシ基である)で示されるヒンダードフェノールである。

【0060】通常は少なくとも1つの、好ましくは少なくとも2つの基が式(III)の分子に立体障害を及ぼすようにすべきである。基 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ の少なくとも1つが $i$ -ブチルまたは $tert$ -ブチルであるのが好ましく、少なくとも2つが $i$ -ブチルまたは $tert$ -ブチルであるのがさらに好ましい。式(III)のヒンダードフェノールの好ましい例としては、2, 6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ- $tert$ -ブチル-4-sec-ブチルフェノール、4-(ヒドロキシメチル)-2, 6-ジ- $tert$ -ブチルフェノール、および2, 6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メトキシフェノールなどがある。

【0061】他の好ましいヒンダードフェノールは式(IV)

【化3】



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、および $R^9$ は、ヒドロキシ基に対してオルト位およびパラ位に位置しており、 $R^7$ は $C_{1-4}$ アルキル基であり、 $R^8$ は $C_{1-4}$ アルキル基、あるいは1つ以上のエステル、エーテル、アミド、アミン、ホスホ

ナイト、ホスホネート、チオエステル、および/またはチオエーテル官能価を含んでいて、かつ最大24個までの、好ましくは最大12個までの炭素原子を有する基

(例えば、 $-CH_2-CH_2-C(O)-O-C_{1-4}H_{9-17}$ 基や $-CH_2-S-C_{1-4}H_{9-17}$ 基)であり、そして $R^7$ は、1つ以上のエステル、エーテル、アミド、アミン、ホスホナイト、ホスホネート、チオエステル、および/またはチオエーテル官能価を含んでいて、かつ最大24個までの、好ましくは最大12個までの炭素原子を有する基

(例えば、 $-CH_2-CH_2-C(O)-O-C_{1-4}H_{9-17}$ 基や $-CH_2-S-C_{1-4}H_{9-17}$ 基)である)で示されるヒンダードフェノールである。 $R^7$ または $R^8$ が、あるいはこれら両方が $C_{1-4}$ アルキル基である場合、これらはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、またはヘキシル基であるのが好ましい。

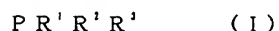
【0062】式(IV)のヒンダードフェノールの好ましい例としては、オクタデシル-3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート(イルガノックス1076として市販)、2-メチル-4, 6-ビス((オクチルチオ)-メチル)-フェノール(イルガノックス1520として市販)、2, 6-ジ- $tert$ -4-(ジメチルアミノメチル)フェノール、および3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ジ- $O$ -エチルホスホネート(イルガノックス1222として市販)などがある。

【0063】他の好ましいヒンダードフェノールは2つのフェノール性基(phenolic group)を含んだヒンダードフェノールであり、例えば、 $N$ ,  $N'$ -1, 6-ヘキサメチレンビス-(3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド(イルガノックス1098として市販)、1, 6-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート(イルガノックス259として市販)、トリエチレングリコールビス(3-(3- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル))プロピオネート(イルガノックス245として市販)、 $N$ ,  $N'$ -ビス(3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイル)ヒドラジン(イルガノックスMD1024として市販)、ニッケルビス( $O$ -エチル(3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、およびカルシウムビス( $O$ -エチル(3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート(イルガノックス1425として市販)等がある。

【0064】最も好ましいヒンダードフェノールは、テトラキス[メチレン(3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)]メタン(イルガノックス1010として市販)、3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート(イルガ

ノックス 1076 として市販)、またはイルガノックス 1010 とトリ (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイトとの 1:1 ブレンド物 (イルガノックス B225 として市販) である。

【0065】ヒンダードフェノールは式 (I)



(式中、 $R^1$ ,  $R^1$ , および  $R^1$  は互いに独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリール-アルキル基、または芳香環が 1 つ以上のハロゲンおよび/または 1 つ以上のアルキル基、ヒドロキシ基、もしくはアルコキシ基で置換されたアリール基である) で示されるホスフィンと組み合わせて使用するのが有利である。

【0066】基  $R^1$ ,  $R^1$ , および  $R^1$  は、同一であって異なっているもよい。好ましいアルキル基は 1~18 個 (好ましくは 1~12 個) の炭素原子を有するアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、またはオクタデシル基などがある。アルキル基は、直鎖であっても枝分かれ鎖であってもよい。シクロアルキル基に関しては、5 個または 6 個の炭素原子を有するシクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基やシクロヘキシル基) が好ましい。アリール基に関しては、6~14 個の炭素原子を有するアリール基 (例えば、フェニル基やナフチル基) が好ましい。アリール基は、1 つ以上の上記アルキル基で、および/または 1 つ以上のハロゲン (例えばフッ素、塩素、または臭素) で、および/または 1 つ以上のヒドロキシ基で、および/または 1 つ以上のアルコキシ基で置換されていてもよい。アルコキシ基が存在する場合、アルコキシ基は 1~6 個の炭素原子を有するのが好ましい (例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、または tert-ブトキシ基)。アリール基が置換されている場合、アリール基は 1 つ、2 つ、または 3 つの置換基で置換されているのが好ましい。アリール-アルキル基の場合、好ましいアルキル基は上記のアルキル基であり、好ましいアリール基はフェニルである。好ましいアリール-アルキル基は、ベンジル、ブチル、フェニル、またはトリルである。式 (I) の最も好ましい化合物はトリフェニルホスフィンである。

【0067】本発明のポリマー組成物を作製するには、0.001~0.3 重量% の上記無機粒子 (a); 0.01~1.5 重量% の上記ポリマー粒子 (b); および必要であれば、1 種以上の上記の任意添加剤; を熱可塑性ポリマーと混合する。これらの化合物は、熱可塑性ポリマーとブレンドする前にブレミックスしてもよい。これとは別に、これらの化合物は熱可塑性ポリマーと個別に混合してもよい。無機粒子 (a)、ポリマー粒子

(b)、および任意の添加剤は、熱可塑性ポリマーと同時に加えても、あるいは逐次加えてもよい。添加の順序や添加時の温度は重要なポイントではない。化合物は、無希釈の状態でも混合してもよいし、あるいは化合物の 1 種以上を水性希釈液もしくは有機希釈液で希釈してもよい。上記濃度の粒子 (a) と (b) を含有したポリマー組成物を作製する代わりに、より高い濃度の無機粒子 (a) とポリマー粒子 (b) を含有したマスターバッチを作製してもよい。このマスターバッチを作製したあとで熱可塑性ポリマーとブレンドして、特許請求している濃度の粒子 (a) と (b) を含有したポリマー組成物を作製することができる。熱可塑性ポリマーをグラニュールやペレットに形成する前に、無機粒子 (a)、ポリマー粒子 (b)、および任意の添加剤を熱可塑性ポリマーと混合するのが好ましい。無機粒子 (a)、ポリマー粒子 (b)、および任意の添加剤と熱可塑性ポリマーとをミキシングまたは分散する仕方は、重要なポイントではない。しかしながら、選定されるプロセスは、すべての添加剤に関して、熱可塑性ポリマー全体にわたって高い分散程度が得られるようなプロセスでなければならない。好ましいミキシング装置は、ミキシングロール、リボンブレンダー、ドウミキサー、およびパンバリーミキサーなどである。ポリマー組成物は、公知の押出法によってグラニュールやペレットにすることができる。ポリマー組成物がポリカーボネート含有している場合、押出は好ましくは 200~390℃ (さらに好ましくは 250~390℃、最も好ましくは 260~380℃) の温度で行われる。混合物を押出機に供給し、ストランドに押し出し、次いでこれを粉砕してペレットやグラニュールにする。有用な押出機は当業界に広く知られている。押出機は一般に、一軸スクリューまたは二軸スクリューを有する。二軸スクリューを使用する場合、スクリュー速度は好ましくは 50~100 rpm であり、さらに好ましくは 100~350 rpm である。一軸スクリューを使用する場合、スクリュー速度は好ましくは 5~250 rpm であり、さらに好ましくは 10~150 rpm である。好ましい加工法は、米国特許第 4,627,949 号に概略的に説明されている脱蔵押出法 (devolatilizing extrusion process) (減圧にした場合とそうでない場合について説明) である。押出は一般には、押出ダイにおける圧力が 0.1~100 バールの圧力で、さらに好ましくは 5~60 バールの圧力で行われる。

【0068】ペレットやグラニュールは、一般的に知られている方法 (例えば、射出成形法、射出吹込成形法、練りロール法、および回転成形法など) によって成形品に加工することができる。好ましい加工法は、米国特許第 4,627,949 号に概略的に説明されている脱蔵射出成形法である。ポリマー組成物がポリカーボネート含有している場合、成形操作は、好ましくは 200~

380℃で、さらに好ましくは250～380℃で、そして最も好ましくは260～380℃で行う。

【0069】成形品の例としては、シート、フィルム、ランプカバー、照明器具、およびランプなどがある。本発明による成形品は優れた表面外観を有する。表面は、一般的には極めて平滑である。

【0070】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲がこれによって限定されることはない。特に明記しない限り、部は重量部であり、パーセントは重量パーセントである。

【0071】実施例1～9と比較例A～K

これら実施例のブラックを作製するのに、以下のような成分を使用した。

【0072】ポリカーボネート：すべての実施例と比較例に対し、ビスフェノールAとホスゲンの界面重縮合によって製造されたポリカーボネートベレットを使用した。ポリカーボネートは3.3の溶融流量を有する。ポリカーボネートのベレットを、粘着性付与剤としての1000ppmのセチノール(Cetino1)620S(ドイツ、ヘンケル社製)、および酸化防止剤としての1000ppmのテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ピフェニレンジホスホナイト(イルガハス-PEPQとして市販)とともに振盪した。添加剤の量は、いずれもポリカーボネートの重量を基準としたものである。

【0073】光拡散剤I：ポリ(ブチルアクリレート)のコアーとポリ(メチルメタクリレート)のシェルを有するポリマー。コアー/シェルモルホロジーを有するポリマーは、ローム&ハース社からパラロイド(Paraloid)EXL5137の商標で市販されている。この粉末状ポリマーの粒径は2～15マイクロメートルであり、平均粒径は8マイクロメートルである。

【0074】光拡散剤II(比較)：58%のメチルメタクリレート、39%のステレン、および3%の架橋剤から造られた架橋コポリマー。本ポリマーは、セキスイ・プラスチック社からMSH-8の商標で市販されている。本ポリマーの平均粒径は8マイクロメートルである。

【0075】光拡散剤III(比較)：非架橋のアクリレート-ステレンコポリマー。本コポリマーは艶消剤として広く使用されており、デグッサ社(Degussa)からデグッサOP278の商標で市販されている。

【0076】二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)：0.2～0.3マイクロメートルの数平均粒径を有する。

【0077】ポリカーボネート(上記の添加剤を含む)、光拡散剤、およびいくつかの実施例においては二酸化チタンを混合し、ウェルナー・アンド・プフレイデラー(Werner and Pfleiderer)ZSK25mm同時回転二軸スクリー押出機を使用してストランドに押し出した。押出操作は、300rpmおよび60～70%トルクで通気条件にて行った。光拡散剤と二酸化チタンの量(表1に記載)は、ポリカーボネートの重量を基準としている。押出温度は表1に記載してある。

【0078】シェール・アンド・シー(Scherr and Cie)50-Eペレタイザーを使用して、ストランドをペレット化した。このペレットを、300℃にて3.2mm厚さのブラックに射出成形した。非通気の射出バレルと35mmスクリーを装備したアルバーク・オールラウンダー(Arburg Allrounder)CMD370を使用した。

【0079】ブラックの全光透過率と光拡散率をASTM・D-1003にしたがって測定した。ハンターラブ・カラークエスト(Hunterlab Colorquest)をトランスミッションモードで使用し、そして光源C(自然光のシミュレーション)、2°のオブザーバー角度、および400～700nmの波長を使用して試験片を測定した。

【0080】作製したブラックの色を、ASTM・E308による反射率(ブラック)に関して、“Commission Internationale d'Eclairage”に規定されたシステム(CIE-システム)にしたがって測定した。このシステムにおいては、+L\*軸は明るさを示し、-L\*は色の暗さを示し、+a\*は赤色成分を示し、-a\*は緑色成分を示し、+b\*は黄色成分を示し、そして-b\*は青色成分を示す。成分L\*, a\*, およびb\*は、ブラックを140℃で500時間オープン老化する前とオープン老化した後で測定した。オープン老化の後と前の差を算出し、下記の表中にデルタbとして記載した。デルタbが大きいくほど、オープン老化によるブラックの黄色度は高く、長時間にわたるブラックの耐熱性は低い。

【0081】

【表1】

10

20

30

40

表 1

比較例と 実施例	光拡散剤 (I/II/III/%)	TiO <sub>2</sub> (%)	全光透過率 (%)	光拡散率	デルタ b	押出温度 (℃)
A	I / 0.5	-	69.6	58.1	2.2	315
B	I / 1	-	62.3	52.2	5.3	315
C	I / 2	-	57.5	48.1	5.4	315
D	I / 3	-	55.5	46.3	5.7	315
E	I / 5	-	50.0	41.6	5.7	315
1	I /	0.07	43.7	36.2	3.3	315
2	I / 0.5	0.02	57.7	48.2	4.3	315
3	I / 0.5	0.07	43.9	36.4	3.9	315
4	I / 0.5	0.2	24.6	20.2	3.4	315
5	I / 1	0.02	55.1	46.0	4.6	315
6	I / 1	0.1	37.1	30.7	4.0	315
7	I / 1	0.2	24.4	20.0	3.6	315
F	I / 2	-	58.6	49.1	6.0	365
G	I / 3	-	56.2	47.0	6.3	365
8	I / 0.5	0.02	57.8	48.3	5.2	365
9	I / 1	0.02	57.2	47.8	5.4	365
H	II / 1.5	-	92	79	3.9	365
I	II / 1	0.015	63	52	8.1	365
J	III / 1.5	-	89	51	2.1	365
K	III / 1	0.015	62	46	4.9	365

実施例 2 (0.5%の光拡散剤 I および 0.02%の二酸化チタン) と比較例 C (2%の光拡散剤 I) との比較により、実施例 2 のブラックが比較例 C のブラックと同等の全光透過率と光拡散率を有すること、そして実施例 2 のブラックのほうが良好な色彩安定性を有すること (より小さなデルタ b) を有することがわかる。実施例 5 (1%の光拡散剤 I および 0.02%の二酸化チタン) と比較例 D (3%の光拡散剤 I) との比較により、  
30 実施例 5 のブラックが比較例 D のブラックと実質的に同等の全光透過率と光拡散率を有すること、そして実施例 5 のブラックのほうが良好な色彩安定性を有することがわかる。オープン老化後のブラックの目視検査により、実施例 2 のブラックが比較例 C のブラックより白いこと、そして実施例 5 のブラックが比較例 D のブラックより白いことがわかる。さらに、実施例 2 および 5 の光拡散剤組成物はそれぞれ、比較例 C および D の光拡散剤組成物より安価である。ポリマー組成物の押出を 315℃でなく 365℃で行ったときに、同等の結果が得られる  
40 (実施例 8 と比較例 F を、また実施例 9 と比較例 G を比較のこと)。

【0082】比較例 A～E を比較することにより、オープン老化時に色彩安定性が低下すること、すなわち、ブラック中の光拡散剤 I の濃度が増大するとデルタ b が増大することがわかる。

【0083】実施例 2～4 と実施例 5～7 との比較により、光拡散剤 I のある与えられた濃度において (0.5%または 1%)、オープン老化時のブラックの色彩安定性は、二酸化チタンの濃度が増大するにつれて増大す  
50

る。こうした知見は驚くべきことであり、比較例 H / I および J / K の結果と反対である。比較例 I 中の光拡散剤 I の濃度は、比較例 H 中の光拡散剤 I の濃度より小さいけれども、また比較例 I のブラック中にはごく少量の二酸化チタンしか導入されていないけれども、比較例 I のデルタ b は、比較例 H のデルタ b よりかなり大きい。比較例 J と K に関しても同じ結果が観察される。

#### 【0084】実施例 10 と 11 および比較例 L～P

ビスフェノール A とホスゲンとの界面重縮合によって作製され、0.5%の 1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタンを使用して枝分かれさせたポリカーボネートのペレットを、これらの実施例および比較例に使用した。ポリカーボネートの溶融流量は 3.0 であった。このポリカーボネートを、ポリカーボネートの重量を基準として 1000 ppm のテトラキス- (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ビフェニレン-ジホスホナイト (イルガホス-PEPQ として市販) で熱安定化させた。

【0085】同じ光拡散剤 I と III および二酸化チタンを、実施例 1～9 に関して上記したように使用した。光拡散剤と二酸化チタンの量を下記の表 2 に示す。

【0086】押出温度を 298℃にしたこと以外は、実施例 1～9 に関して記載したのと同じ方法にしたがって押出と射出成形を行った。実施例 1～9 に関して記載したのと同じ方法にしたがって、得られたブラックの全光透過率、光拡散率、および色彩安定性を測定した。

【0087】

【表 2】

表 2

比較例と 実施例	光拡散剤 (g/g%)	TiO <sub>2</sub> (%)	全光透過率 (%)	光拡散率	デルタ b
L	I / 0.5	-	70.8	59.6	3.8
M	I / 1	-	60.4	51.1	4.75
N	I / 4.5	-	46.9	39.6	5.6
10	I / 0.5	0.05	45.1	38.0	3.5
11	I / 1	0.05	43.5	37.1	4.4
O	III / 1	-	88.9	47.5	1.6
P	III / 1	0.05	46.4	39.0	4.6

実施例 10 (0.5%の光拡散剤 I および 0.05%の二酸化チタン) と比較例 N (4.5%の光拡散剤 I) とを比較することにより、実施例 10 のブラックが比較例 N のブラックと実質的に同等の全光透過率と光拡散率を有すること、そして実施例 10 のブラックのほうがかなり良好な色彩安定性 (より小さなデルタ) を有することがわかる。

【0088】実施例 10 と比較例 L とを、また実施例 11 と比較例 M とを比較することにより、光拡散剤 I の濃

度を一定に保ったとしても、二酸化チタンを加える一般にデルタ b が減少すること、すなわち特許請求しているポリマー組成物の色彩安定性が増大することがわかる。

【0089】こうした知見は驚くべきことであり、比較例 O および P の結果と反対である。比較例 P のデルタ b は、比較例 O のデルタ b よりかなり大きい。比較例 O のブラックは良好な色彩安定性を有するが、その全光透過率は、多くの照明用途に対しては高すぎる。

フロントページの続き

- (72) 発明者 ヴィレム・ヤスベルセ  
オランダ王国 4 5 3 2 イェーエー テル  
ノイゼン, クルビルラーン 9 1 0
- (72) 発明者 クレイグ・スヌック  
ドイツ連邦共和国 2 1 6 0 シュターデ,  
レーヴィーゼ 1 9
- (72) 発明者 トマス・ヴェグマン  
オランダ王国 4 6 1 1 エルヴェー ベル  
ゲン・オブ・ゾーム, コーペルストラート  
7 2